

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-138738

(43) Date of publication of application : 31.05.1996

---

(51) Int.Cl. H01M 10/40

---

(21) Application number : 06-312306

(71) Applicant : FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22) Date of filing : 09.11.1994

(72) Inventor : NAKANO KENJI

YAMAMOTO MASAHIRO

---

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase safety to give a battery characteristic excellent even at low temperature by using a mixed solvent of a solvent, having propylene carbonate structure wherein hydrogen is substituted with fluorine, and dimethyl carbonate for a solvent for the organic electrolyte of a lithium secondary battery.

CONSTITUTION: A solvent, having propylene carbonate structure wherein at least one component of hydrogen is substituted with fluorine as a first solvent composed of annular ester, and a solvent, wherein at least one kind of diethyl carbonate and methyl ethyl carbonate is added to dimethyl carbonate as a second solvent composed of chainlike ester, are used as a solvent for the organic electrolyte of a lithium secondary battery, and both the solvents are mixed to be used. The volume ratios of the first and second solvents occupied in a whole solvent are to be 35-55% and 45-65% respectively. The solvent having fluorine substituted propylene carbonate structure is to be 35-55% to a whole solvent. The rate of dimethyl carbonate occupied in the second solvent is to be 40-80%.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 3 8 7 3 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 5 月 31 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 1

書面

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 312306

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 9 日

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 中野 憲二

福島県いわき市常磐下船尾町杭出 23 - 6

古河電池株式会社いわき事業所内

(72) 発明者 山本 真裕

福島県いわき市常磐下船尾町杭出 23 - 6

古河電池株式会社いわき事業所内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 安全且つ低温特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウム二次電池の電解液の溶媒を、少なくとも 1 つ以上の水素がフッ素と置換したプロピレンカーボネート構造をもつものとジメチルカーボネートからなる混合溶媒に更にジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートの少なくとも 1 種を混合した混合溶媒で構成した。

【効果】 自己消火性がある安全性の高い電池を得ることが出来ると共に、低温特性が向上できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属リチウム、リチウム合金及び電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を活物質とする負極と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質の 1 種又は 2 種以上からなる正極と、有機電解液とからなり、該有機電解液が、環状エステル of 1 種又は 2 種以上からなる第 1 溶媒と、鎖状エステル of 1 種又は 2 種以上からなる第 2 溶媒とを少なくとも有する混合溶媒に、1 種又は 2 種以上のリチウム塩を有する溶質を溶解したものであり、該第 1 溶媒は少なくとも 1 個の水素をフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものを少なくとも有し、該第 2 溶媒はジメチルカーボネートを少なくとも有するリチウム 2 次電池において、該第 2 溶媒としてジメチルカーボネートにジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか 1 種を混合したものを少なくとも有し、全溶媒中に占める第 1 溶媒の体積比は 35～55%、第 2 溶媒の体積比は 45～65% であり、且つ、フッ素で置換されたプロピレンカーボネート構造を有するものの全溶媒に占める体積比は 35～55% であり、ジメチルカーボネートの第 2 溶媒中に占める体積比は 40～80%、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも 1 種が第 2 溶媒中に占める体積比は 20%～60% であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負極活物質に金属リチウム、リチウム合金或いは電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料等を用いてなるリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクス分野の急速な発展により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される再充電可能な高エネルギー密度二次電池の要求が強まっている。

【0003】 従来これら電子機器に使用される二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池が挙げられるが、更に高いエネルギー密度を有するものが要求されており、最近、金属リチウムやリチウム合金或いは電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を負極活物質として用い、これを正極と組み合わせたリチウム二次電池が研究、開発され一部実用化されている。この種の電池は電池電圧が高く、前記従来の電池に比し、重量及び体積あたりのエネルギー密度が大きく、今後最も期待される二次電池である。

【0004】 この電池の構成は、金属リチウム、リチウム合金、又は電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料からなる群より選択される 1 種又は 2 種

以上を活物質とする負極と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質の 1 種又は 2 種以上を活物質とする正極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液からなり、その有機電解液の溶媒や溶質には種々のものが検討されており、溶媒として塩素又はフッ素で置換したプロピレンカーボネートを用い、溶質に過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) やリチウムヘキサフルオアルシネート ( $\text{LiAsF}_6$ ) を用いたもの (特開昭 62-290071 号) や、更に溶媒にジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートとエチレンカーボネート等の環状カーボネートの混合溶媒を用いたもの (特開平 4-162370 号) が知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、リチウム二次電池は電解液に有機溶媒を用いていることから、従来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池の様に電解液として水溶液を用いるものに比べ、可燃性が高く安全性の向上が要望されている。

【0006】 これら安全性向上を目論だものとしてジメトキシエタン等とスルホランを混合した溶媒に、溶質として  $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiBF}_4$  を用いたもの (特開昭 64-14879 号) が公知であるが、充放電を繰り返す二次電池用としては使用される溶媒の安定性に欠き電池特性が劣る等の問題があった。

【0007】 種々の検討の結果、二次電池の安全性向上の為に、電解液の難燃性を向上させて自己消火性を持たせる為には、少なくとも 1 個の水素をフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものとジメチルカーボネートを混合した有機溶媒を使用すると良いことが判った。

【0008】 しかし、このものは低温での電池特性が悪いと言う問題点がある。

【0009】 本発明は上記問題点を解決し、安全性が高く且つ低温でも優れた電池特性を有するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

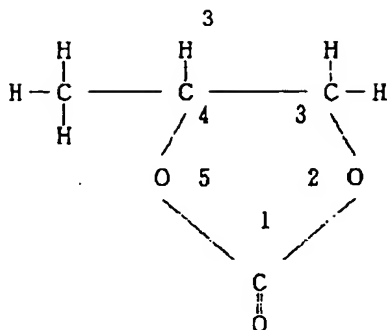
## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は有機電解液に溶媒として、環状エステルからなる第 1 溶媒として少なくとも 1 個の水素をフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものを少なくとも用い、鎖状エステルからなる第 2 溶媒としてジメチルカーボネートに、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか 1 種を加えたものを少なくとも用い、これら第 1 溶媒と第 2 溶媒を混合したことを特徴とするものである。

【0009】 環状エステルとしてのプロピレンカーボネートは化 1 に示される構造式を有するもので、炭素に合計 6 つの水素原子が結合しているものである。

## 【0010】

## 【化 1】



【0011】これらの6つの水素原子の少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子と置換したプロピレンカーボネートの構造を有するものとしては、3-フロロプロピレンカーボネート、4-フロロプロピレンカーボネート、3-ジフロロプロピレンカーボネート、3-フロロ-4-フロロプロピレンカーボネート、3-ジフロロ-4-フロロプロピレンカーボネート、4-トリフロロメチル-エチレンカーボネート、4-トリフロロメチル-3-フロロ-エチレンカーボネート、4-トリフロロメチル-4-フロロ-エチレンカーボネート、4-トリフロロメチル-3-ジフロロ-エチレンカーボネート、4-トリフロロメチル-3-フロロ-4-フロロ-エチレンカーボネート、パーフロロプロピレンカーボネート等である。

【0012】第1溶媒である環状エステルとしては、他にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチラクトン、ピニレンカーボネート、2メチル-γ-ブチラクトン、アセチル-γ-ブチラクトン、γ-バレラクトン等があり、少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造をもつものは単独もしくはこれらと混合して用いることができる。

【0013】又、第2溶媒である鎖状エステルとしては、他にメチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等があり、ジメチルカーボネートにジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの何れか1種以上を混合したものもしくは更に上記他の鎖状エステルを混合して用いることができる。

【0014】そして、第1溶媒の全溶媒中に占める量は体積比で35～55%、第2溶媒のそれは45～65%で、しかも、少なくとも1つ以上の水素がフッ素と置換したプロピレンカーボネートの構造を有するものの全溶媒に占める割合は体積比で35～55%で、且つ第2溶媒中に占めるジメチルカーボネートの体積比が40～80%であり、ジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートは2種の合計で20～60%であることが必要である。

【0015】更に、用いられるリチウム塩としては、有機溶媒中で解離しリチウムイオンを供給するものであれば良く、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩がある。そしてフッ素原子を持つリチウム塩が安全性の面で好ましく、特に $\text{LiPF}_6$ は導電率が高いことから、 $\text{LiPF}_6$ 単独或いは $\text{LiPF}_6$ を主成分として他のリチウム塩との混合リチウム塩を用いることが好ましい。

【0016】又、正極活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等のカルコゲン化合物等のリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出できるものが用いられ、放電電圧が高く、電気化学的安定性の高い $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等の $\alpha\text{-NaCrO}_2$ 構造を有するリチウム化合物や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が好ましい。

【0017】

【作用】ハロゲン系有機溶媒は不燃剤、或いは難燃剤として一般に知られており、従って、電解液に、フッ素原子を持つ溶媒を使用することで難燃性を持ち自己消火性を持つことが考えられる。しかしリチウム二次電池の電解液溶媒として少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するもの単独では粘度が高く、極めて小さい電流での充放電は出来るも、比較的大きい電流での充放電では、所定の容量得られず、低粘度の溶媒と混合してその粘度を調整することが必要である。そして低粘度溶媒として鎖状エステルを種種混合して自己消火性を確認したところ、ジメチルカーボネートを混合した場合にのみ自己消火性を示すことが見出した。この作用は明らかではないが、少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものとジメチルカーボネートの相互作用によるものと考えられる。

【0018】しかし、このものは実験の結果、低温での電池特性が悪いことが判明した。この原因はフッ素原子で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものの誘電率が置換される前のものに比し若干低下して電解液の導電率が減少させるが、低温において導電率の低下が顕在化するものと考えられる。

【0019】従って、低温での比較的高い導電率の溶媒を補えば低温での特性を改善し得ると考え種種検討した結果、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの添加により特性を改善できることを見出したもので

ある。

【0020】更に、それぞれ好ましい溶媒の量を検討すべく種々の実験を繰り返した結果、第1溶媒としての少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものは、全溶媒中のその体積比で35～55%が必要である。35%未満では自己消火性が低下し、55%を越えた場合は内部抵抗が増加し電池特性が低下する。

【0021】又、第1溶媒として、更に他の環状エステルを混合して使用しても良い。この環状エステルは高誘電率溶媒であり、溶質であるリチウム塩を解離する機能を有するものであるが、少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものを含む第1溶媒の量は、全溶媒中の体積比で35～55%の範囲である。35%未満の量はリチウム塩を十分解離させることが出来ず内部抵抗を増大させ十分な容量を取り出し難くなり、55%を越えた場合は粘度が高くなりリチウムイオンの移動度が低下し内部抵抗を増大させてしまう。

【0022】一方、ジメチルカーボネートを含む鎖状エステルからなる第2溶媒は、電気化学的安定性の高い低粘度溶媒であり、粘度の高い第1溶媒の粘度を低減させ導電率を大きくする為に必要なものであるが、誘電率が低く、リチウム塩を解離する機能が低い溶媒であり、その量は全溶媒の体積比で45～65%である必要がある。45%未満の場合は、減粘効果が十分得られず、65%を越える場合は上記第1溶媒の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものの量を35%未満に減らすことに

なると共に、リチウム塩の解離度を低下させ、内部抵抗の増大をもたらす為である。

【0023】更に、第2溶媒中のジメチルカーボネートの量は、該第2溶媒中の体積比で40～80%、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートはこれらを合わせた量が20～60%である。ジメチルカーボネートの量が40%未満の場合は自己消火性がなく、又ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートの合計量が20%未満である場合は低温での電池特性の向上に対し十分な効果が得られない。

【0024】

【試験例】本発明の電池に使用される電解液の自己消火性を確認するために次に試験をした。

【0025】リチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>を用い、これを表1に記載される各種混合溶媒に溶解してリチウム塩濃度が1mol/lとなる様に電解液を調合した。混合比は、溶媒の体積比を示す。

【0026】尚、表1中、3-フロロ-4-フロロ-PCは3-フロロ-4-フロロ-プロピレンカーボネートを、3-フロロ-PCは3-フロロ-プロピレンカーボネートを、PCはプロピレンカーボネートを、ECはエチレンカーボネートを、DMCはジメチルカーボネートを、DECはジエチルカーボネート、MECはメチルエチルカーボネートを、MPCはメチルプロピルカーボネートを、DMEは1,2-ジメトキシエタンを、DPCはジプロピルカーボネートそれぞれ示す。

【0027】

【表1】

	リチウム塩		混合溶媒		
	リチウム塩種	濃度 mol/L	第1溶媒	第2溶媒	混合比 (体積比)
実施例A	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC	55 :25:20
実施例B	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+MEC	50 :25:25
実施例C	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC+MEC	50 :30:10:10
実施例D	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC+MPC	50 :20:20:10
実施例E	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC+MEC+MPC	40 :30:10:10:10
実施例F	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC+EC	DMC+DEC	40:10:25:25
実施例G	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC+EC	DMC+MEC	40:10:25:25
実施例H	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC+EC	DMC+DEC+MEC	40:10:30:10:10
実施例I	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC+EC	DMC+DEC+MPC	35:10:25:20:10
実施例J	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC+EC	DMC+DEC+MEC+MPC	35:10:25:10:10:10
実施例K	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+DEC	55 :25:20
実施例L	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+MEC	50 :25:25
実施例M	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+DEC+MEC	50 :30:10:10
実施例N	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+DEC+MPC	50 :20:20:10
実施例O	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+DEC+MEC+MPC	40 :30:10:10:10
実施例P	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC+EC	DMC+DEC	40:10:25:25
実施例Q	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC+EC	DMC+MEC	40:10:25:25
実施例R	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC+EC	DMC+DEC+MEC	40:10:30:10:10
実施例S	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC+EC	DMC+DEC+MPC	35:10:25:20:10
実施例T	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC+EC	DMC+DEC+MEC+MPC	35:10:25:10:10:10
実施例U	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-PC	DMC+MEC	50 :40:10
従来例A	LiPF <sub>6</sub>	1.0	EC	DMC	50 :50
従来例B	LiPF <sub>6</sub>	1.0	PC	DMC	50 :50
従来例C	LiPF <sub>6</sub>	1.0	EC	MEC	50 :50
従来例D	LiPF <sub>6</sub>	1.0	PC	DEC	50 :50
従来例E	LiPF <sub>6</sub>	1.0	EC	DME	50 :50
比較例A	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DME	50 :50
比較例B	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	MEC	50 :50
比較例C	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DEC+MEC	50 :25:25
比較例D	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC	30 :40:30
比較例E	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+MEC	60 :20:20
比較例F	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC	50 :50
比較例G	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+MEC	50 :45:5
比較例H	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+MPC	50 :25:25
比較例I	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DPC	50 :25:25
比較例J	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+MEC	50 :10:40
比較例K	LiPF <sub>6</sub>	1.0	3-700-4-700-PC	DMC+DEC	50 :10:40

【0028】この様に調合した電解液の自己消火性を確認する為に、各電解液を紙に含浸させ、これをバーナーの火炎に当たった後火炎を止めた時に含浸された電解液が燃え続けるか消えるかによって、自己消火性を確認した結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

	火災を止めた後の状態
実施例A	消えた
実施例B	消えた
実施例C	消えた
実施例D	消えた
実施例E	消えた
実施例F	消えた
実施例G	消えた
実施例H	消えた
実施例I	消えた
実施例J	消えた
実施例K	消えた
実施例L	消えた
実施例M	消えた
実施例N	消えた
実施例O	消えた
実施例P	消えた
実施例Q	消えた
実施例R	消えた
実施例S	消えた
実施例T	消えた
実施例U	消えた
従来例A	燃え続けた
従来例B	燃え続けた
従来例C	燃え続けた
従来例D	燃え続けた
従来例E	燃え続けた
比較例A	燃え続けた
比較例B	燃え続けた
比較例C	燃え続けた
比較例D	燃え続けた
比較例E	消えた
比較例F	消えた
比較例G	消えた
比較例H	消えた
比較例I	消えた
比較例J	燃え続けた
比較例K	燃え続けた

【0030】表2からも明らかな如く、従来の電池に使用されている電解液を用いた従来例A～Eのものはバーナーの火災を止めても燃え続けたのに対し、本発明電池に使用される電解液を用いた実施例A～Tのものは何れも火災を止めた後は炎が上がることなくすぐに消え、自己消火性が確認された。

【0028】第2溶媒としてジメチルカーボネート(DMC)以外のものを用いた比較例A～Cのものは自己消火性は確認できず燃え続けた。又、DMCの量を第2溶媒中の体積比で20%の電解液を用いた比較例J、Kのものは燃え続けた。従ってDMCの量は第2溶媒中に体積比で、実施例D、Nに示す通り40%以上必要である。更に、3-フロロ-4-フロロプロピレンカーボネートの量を全溶媒中の体積比で30%とした電解液を用いた比較例Dのものも燃え続けた。従ってフッ素で置換したプロピレンカーボネートの量は体積比で35%以上必要である。

【0029】

【実施例】正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 粉末、導電材としてグラファイト粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂、結着剤の溶剤としてN-メチルピロリドン

合剤を得、これをアルミニウム箔からなる集電体の一方の片面にスロットダイコーダーを用いて塗布した後、100℃のオーブンで乾燥し、溶剤を除去した後、同様の方法で他の片面にも塗布及び溶媒除去を行い集電体の両面に正極活物質合剤を塗布した。これをローラープレスで圧延処理して塗布した正極活物質合剤を均一にし、真空オーブン中で熱処理して水分を除去して正極を得た。

【0030】一方、負極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出できる炭素粉末とスチレン・ブタジエンゴム系樹脂及び酢酸エチルとをホモナイザーで攪拌混合してスラリー状負極活物質合剤を得、これを銅箔からなる集電体にスロットダイコーダーを用いて一方の片面に塗布した後オーブンで乾燥して溶剤を除去した。同様の操作で他の片面にも塗布及び溶剤除去を行い集電体の両面に負極活物質合剤を塗布した。これを熱処理により合剤中のスチレン・ブタジエンゴム系樹脂を硬化させ、加熱ローラープレスにより圧延処理して負極活物質合剤の均一化を行い、これを熱処理して水分除去し負極を得た。

【0031】この様にして得た正極と負極を三次元空孔構造を(海綿状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレンまたはこれらの重合体)の微多孔性フィルムからなるセパレーターを介して積層し、これを巻回して極板群を構成し、有底円筒状のステンレス容器に挿入して容器の開口部を閉塞してAAサイズの定格容量500mAhのリチウム二次電池を組み立てた。

【0032】この電池には、それぞれ、前記表1に記載される実施例A～J、従来例AとB及び比較例DとEの構成を有する電解液を注入した。

【0033】これらの電池を25℃の温度で0.2CmAの電流で、電池電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止後、同一電流で2.75Vになるまで放電し、10分間の休止後再び充電すると言う充放電サイクルを繰り返し電池にそれぞれの電池の放電特性を測定した。

【0034】図1は充放電が安定する10サイクル目の放電特性である。本発明品である実施例A～Jで示されるものは、従来品である従来例Aで示される特性とほぼ同等またはそれ以上の特性を示し、本発明品は比較的大きな電流でも十分放電容量が大きいことがわかる。尚、電解液の溶媒として高誘電率成分である環状エステルからなる第1溶媒の量が全溶媒中に体積比で30%である比較例Dの電解液を用いた電池及び60%である比較例Eの電解液を用いた電池は図1に比較例D、Eとして示される通り放電容量が小さかった。これは、比較例Eの如く第1溶媒の量が多い場合は電解液粘度高くなり電池の内部抵抗が大きく、充放電時の分極が大きくなる為と思われる。一方、比較例Dの如く第1溶媒の量が少ない場合は、電解液中の高誘電率成分が少なく、リチウム塩が十分に解離せず電解液の導電率が小さく電池の内部抵

抗が大きくなり十分な充放電反応が行われなかった為と思われる。

【0035】従って、自己消火性の観点からは第1溶媒としてのフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものの全溶媒に対する量は体積比で35%以上ならいくらかでも良いが、上記第1溶媒である環状エステル量の場合と同様の理由からその上限の量は全溶媒に対する体積比で55%以下であることが必要である。

【0036】更に、前記と同様に表1中の実施例K~Uの構成を有する電解液を用いたリチウム二次電池についても同様の充放電を行った結果は図2の通りである。図2も10サイクル目の放電特性であるが、前記実施例A~Jの場合と同様の特性であることが判る。

【0037】更に、これら表1中の実施例A~U、従来例A~D及び比較例F~Gの各電解液を用いた電池を、25℃の温度で0.2CmAの電流で、電池電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止後、同一電流で2.75Vになるまで-20℃の温度で放電した時の放電容量を25℃での放電容量と比較した結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

	放電容量比 (%)
実施例A	7.4
実施例B	7.8
実施例C	7.5
実施例D	7.3
実施例E	7.0
実施例F	7.3
実施例G	7.7
実施例H	7.7
実施例I	7.4
実施例J	7.2
実施例K	7.1
実施例L	8.0
実施例M	7.8
実施例N	7.4
実施例O	7.0
実施例P	7.1
実施例Q	7.9
実施例R	7.4
実施例S	7.1
実施例T	7.3
実施例U	7.0
従来例A	5.6
従来例B	6.2
従来例C	6.0
従来例D	4.3
比較例F	3.6
比較例G	5.4
比較例H	4.0
比較例I	2
比較例J	5.8

【0039】表3からも明らかな如く、表1中の実施例A~Tの電解液を用いた本発明電池である実施例A~Tのものはその放電容量比が70%以上の値を示し、従来例A~Dを用いた従来電池である従来例A~Dの4.3~6.2%に比し、良好な低温特性が得られた。又、比較例F~Gを用いた比較例電池である比較例F~Iにおいては、ジエチルカーボネート(DEC)或いはメチルエチルカーボネート(MEC)が混合されない場合(比較例F、H、I)、これらの量が第2溶媒中で10%の場合(比較例G)及び、これらの量が第2溶媒中で80%の場合(比較例J)はそれぞれ、2~40%、5.4%及び5.8%と放電容量比は低く効果がなかった。

【0040】尚、上記実施例では、少なくとも1つの水素がフッ素で置換されたプロピレンカーボネートの構造を有するものとして3-フロロ-4-フロロプロピレンカーボネート及び3-フロロポリプロピレンを用いた例を示したが、他のものを用いても同様の効果がある。又、正極及び負極として他のものを用いても同様の効果があった。

20 【0041】

【発明の効果】以上の如く本発明によれば、自己消火性のある安全性の高いリチウム二次電池を得ることが出来ると共に、低温での放電特性が優れる等の効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例と従来例と比較例の10サイクル目の放電特性図

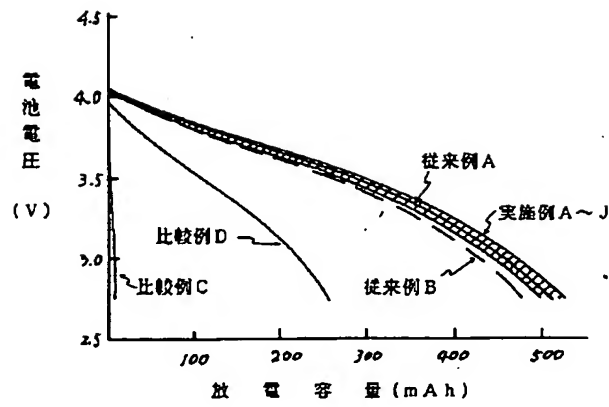
【図2】 本発明のその他の実施例と従来例の10サイクル目の放電特性図

30

40



【図 1】



【図 2】

